

2. Belowich M.E., Stoddart J.F. Dinamic imine chemistry // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2003–2024.

Авторы работы благодарят Министерство образования и науки РФ за финансовую поддержку (проектное финансирование заявка № 1626).

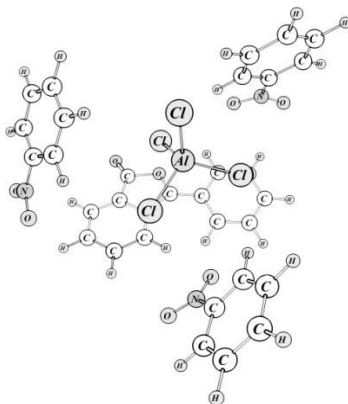
СОЛЬВАТАЦИЯ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 3-ХЛОР-3-ФЕНИЛФТАЛИЛИДЕНА НИТРОБЕНЗОЛОМ

Мацевич О.В., Янборисов В.М., Самигуллина З.С.

Уфимский государственный университет экономики и сервиса
450078, г. Уфа, ул. Чернышевского, д. 145

Активным центром реакции поликонденсации псевдохлорангидридов ароматических *o*-кетокарбоновых кислот, протекающей по механизму электрофильного замещения, является ионная пара, которая образуется при взаимодействии мономера и катализатора – кислоты Льюиса [1]. В настоящей работе в рамках теории супермолекулы проведено квантово-химическое исследование сольватации активных центров, состоящих из молекул 3-хлор-3-фенилфталилдена (ХФФ), простейшего представителя класса исследуемых мономеров, и кислот Льюиса - AlCl_3 , InCl_3 , GaCl_3 , SbCl_5 нитробензолом – растворителем, применяемым для синтеза полиариленфталидов.

В результате сольватации активного центра образуется множество межмолекулярных комплексов с одной, двумя и тремя (рис.) молекулами растворителя. Обнаружить термодинамически устойчивые комплексы, в состав которых входит четыре и более молекулы растворителя, расположенные в непосредственной близости от активного центра, не удалось. По-видимому, это связано со стерическими затруднениями, возникающими из-за относительно большого размера молекул нитробензола, соизмеримого с размером ХФФ. Следует отметить, что ни в одном из смоделированных сольватных комплексов не происходит разделение ионной пары или заметное (существенное) изменение структуры активного центра поликонденсации.



Строение комплекса ХФФ – $\text{AlCl}_3 - 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Количество молекул растворителя, образующих первую сольватную оболочку активного центра, определяли по величине энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) между растворителем и растворенным веществом по методике, описанной в работе [2].

Комплексы, в состав которых входит три молекулы растворителя, характеризуются максимальным абсолютным значением энергии ММВ (см. таблицу), это позволяет утверждать, что все молекулы растворителя, участвующие в образовании таких комплексов, являются компонентами первой сольватной оболочки активного центра.

Энергия ММВ ($\Delta E_{\text{вз}}$) в молекулярных комплексах

MeCl_n	$\Delta E_{\text{вз}}$, кДж/моль		
	+ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+ 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+ 3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
AlCl_3	-20,4	-58,2	-87,6
InCl_3	-25,1	-61,6	-90,3
GaCl_3	-25,1	-62,7	-93,0
SbCl_5	-29,4	-72,8	-93,4

1. Самигуллина З.С., Янборисов В.М. Квантово-химическое исследование механизма поликонденсации хлорзамещенных ариленфталидов // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, вып. 3. С. 496–501.

2. Кичатов К.Г. Абсорбция ацетилена из этан-этиленовой фракции селективными растворителями: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.04. Уфа, 2011.